Ueber die Einwirkung

von

Thionylchlorid

auf einige aromatische Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Peter Schumacher

aus Aachen.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Einleitung.

Die Einwirknng von Thionylchlorid auf organische Verbindungen ist erst in jüngster Zeit der Gegenstand von chemischen Untersuchungen geworden.

Die erste genau charakterisirte Verbindung, welche den Thionylrest (SO) direct an Stickstoff gebunden enthielt, wurde von A. Michaelis erhalten durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin; die so erhaltene Verbindung $C_6H_5NH-NSO$ wurde Thionylphenylhydrazon genannt. An diese Untersuchungen, welche von A. Michaelis und J. Ruhl[1] auf eine grössere Anzahl von primären und secundären Hydrazinen ausgedehnt wurden, schloss sich besonders das Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf Amine, welches der Gegenstand einer ganzen Reihe von Arbeiten geworden ist.

So folgten in kurzer Zeit die Untersuchungen von A. Michaelis und Godchaux[2] über die Einwirkung des Thionylchlorides auf secundäre und tertiäre aromatische

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1891.

[2] B. B. 23, 553

Amine, von Michaelis und Herz[1] auf Anilin und Homologe, von Hümme[2] auf substituirte Aniline, von Storbeck[3] auf Amine der aliphatischen Reihe, von Junghans[4] auf Xylidin, Cumidin, Mesidin, Phenitidin, von Buntrock[5] auf die Naphtylamine, deren Substitutionsproducte und auf die Phenylendiamine.

Siebert untersuchte in jüngster Zeit die Einwirkung des Thionylchlorides auf substituirte Toluidine und Säureamide und erhielt aus letzteren statt der erwarteten Thionylverbindungen glatt die Nitrile. Schönenberg stellte Untersuchungen an über die Condensationsproducte von Thionylaminen mit primären, secundären und tertiären Aminen.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis stellte ich mir das Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf complicirtere aromatische Amine zur Aufgabe.

Aus Amidoazobenzol sind schon vor langer Zeit durch Schmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin blaue Farbstoffe von verschiedener Zusammensetzung dargestellt worden, ohne dass früher über die Constitution derselben eingehende Untersuchungen angestellt wurden.

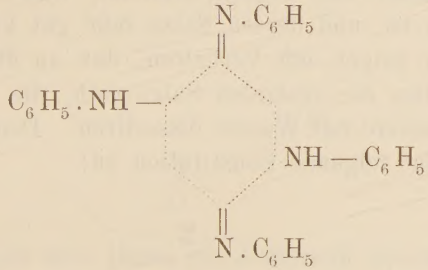
Aus dem im Verlauf der vorliegenden Untersuchungen erhaltenen Thionylamidoazobenzol gelang es mir, ein schwefelhaltiges Derivat dieser Farbstoffe zu erhalten. Ich erlaube mir deshalb, die wichtigsten Arbeiten bezüglich der Constitution dieser für die Farbentechnik so bedeutsamen Verbindungen hier kurz wiederzugeben.

Erst in neuester Zeit ist über die Atomverkettung dieser Farbstoffe, die man mit dem Namen „Induline“ bezeichnet, mehr Licht gebracht worden; besonders sind es die Arbeiten von Fischer und Hepp[6], die auf diesem

[1] B. B. 23, 3480; 24, 745.
[2] B. B. 24, 754.
[3] B. B. 24, 756.
[4] Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[5] Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[6] Annal. B. 256, S. 233.
„ 262, S. 255.

Gebiete von grösster Bedeutung geworden sind. Die beiden Forscher fanden, dass die Constitution eine sehr complicirte sei, die einzelnen Glieder schwer rein zu erhalten sind und konnten im Uebrigen die Angaben von Witt und Thomas über das Indulin $C_{30}H_3N_5$[1] und $C_{36}H_{27}N_5$[2] der Amidoazobenzolschmelze bestätigen.

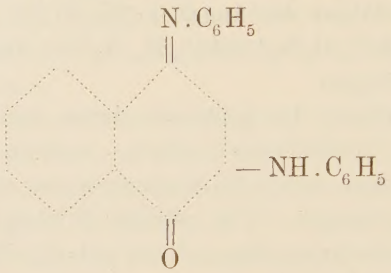
Da ein Abbau der hochmolecularen und complicirten Verbindungen aussichtslos schien, suchten die beiden Forscher zu einer neuen Darstellungsweise von einfachern Indulinen zu gelangen. Von grösster Wichtigkeit für diese Untersuchungen war es, dass es ihnen gelang, die Constitution des für die Indulinbildung so wichtigen Körpers, des Azophenins, klarzustellen, das sich als ein Chinonanilidderivat erwies, und zwar folgende Constitution besass:



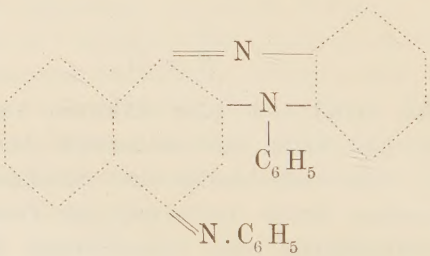
Dasselbe bildet sich beim Erhitzen von p-Nitrosodiphenylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade. Aus vorstehenden drei Substanzen konnten nun die Forscher durch Aenderung der Temperatur und der Mengenverhältnisse zwei verschiedene Induline, ein leicht und ein schwer lösliches erhalten. Durch diese Bildung von Indulin aus Azophenin wurden sie auf andere Chinonanilidderivate aufmerksam und prüften ihre Fähigkeit, Induline zu bilden, wobei sie eine ganze Reihe schön rother, krystallisirter Verbindungen erhielten, die sich von Anilidonaphthochinonanil, welches dem Azophenin analog

[1] Soc. 43, 116. Witt B. B 17, 75, Witt B. B. 20, 1541.
[2] Witt und Thomas Soc. 43, 117.

zusammengesetzt ist, ableiten. Dieser Körper, welcher sich, ganz analog dem Azophenin, aus allen Nitroso naphthalinen bildet, hat die Constitution[1]:



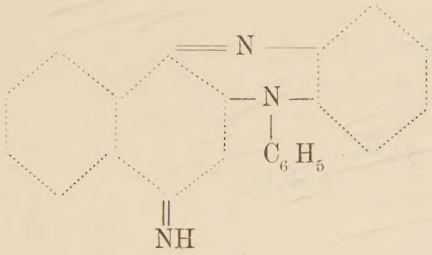
Aus dieser Verbindung, oder durch Erhitzen der Substanzen, welche diese Verbindung liefern, erhielten die beiden Forscher das Phenylrosindulin, dessen Reinigung sehr einfach ist, und dessen Salze sehr gut krystallisiren. Die letztern zeigen ein Verhalten, das an die Saffranine erinnert, indem die neutralen Salze roth, die sauren grün sind, und letztere mit Wasser dissociiren. Dem Phenylrosindulin kommt folgende Constitution zu:



Dieser Körper erwies sich als das Phenylderivat eines Körpers $C_{22}H_{15}N_3$, dem die Forscher den Namen Rosindulin gaben. Dasselbe wird dargestellt durch Erhitzen von Benzolazo-α-naphtylamin mit Anilin und Alkohol längere Zeit auf 160°—170°.

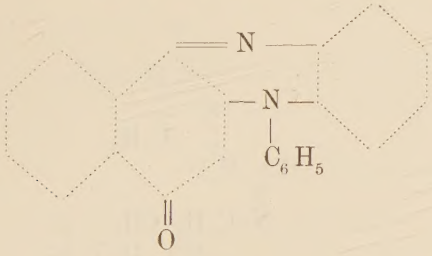
Die Constitution des Rosindulins ist, wie später gezeigt wird, folgende:

[1] B. B. 21, 679.

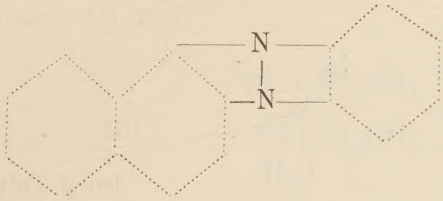


Auf analoge Weise wurde das Aethylrosindulin erhalten aus Benzolazo-α-äthylnaphtylamin.

Durch Erhitzen von Rosindulin mit HCl auf 180° entstand das Rosindon und Ammoniak:

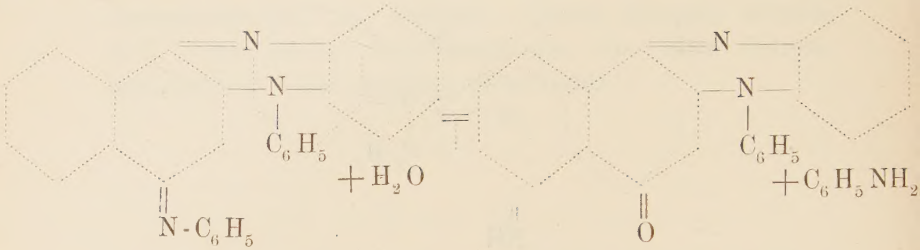


Destillirt man dieses mit Zinkstaub, so erhält man das schon bekannte bei 142° schmelzende α-Naphtophenazin:

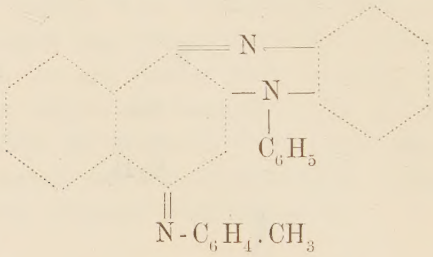


Durch den Abbau des Rosindulins zu diesem Körper ist die Constitution der Rosinduline vollständig entschieden.

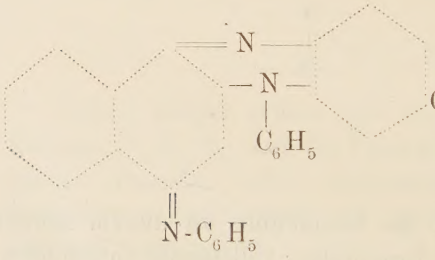
Auch aus Phenylrosindulin konnte durch Erhitzen mit Salzsäure und etwas Essigsäure dasselbe Rosindon erhalten werden, wie aus Rosindulin und Salzsäure.



Umgekehrt kann man nun aus dem Spaltungsproduct durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin das Phenylrosindulin erhalten; analog wurde so das p-Tolylrosindulin dargestellt:

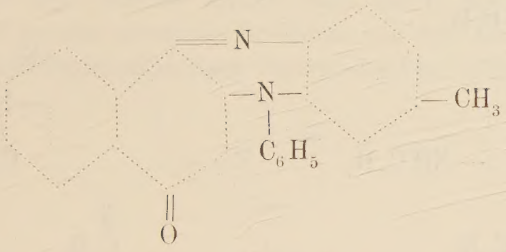


Erhitzt man jedoch Benzolazo-p-tolyl-α-naphtylamin mit Anilin und behandelt die Schmelze wie bei Phenylrosindulin, so erhält man ein isomeres Tolylrosindulin:

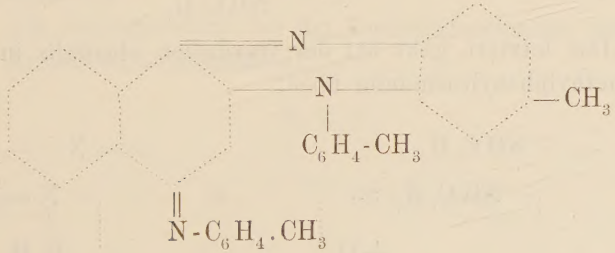


Iso-p-Tolylrosindulin.

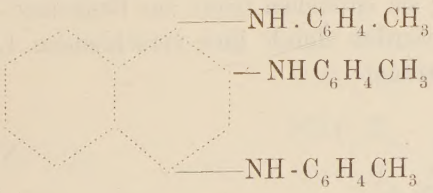
Bei der Spaltung mit HCl liefert Tolylrosindulin, Toluidin und Rosindon, während die Iso-Verbindung Anilin und Methylrosindon liefert:



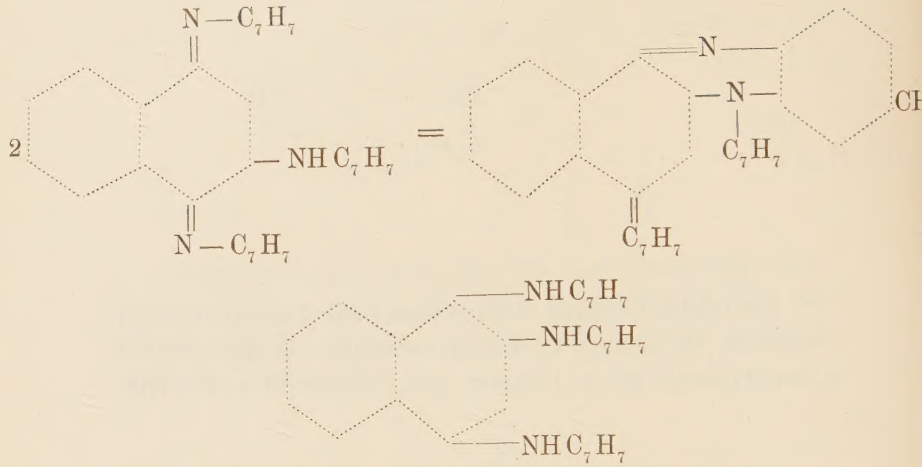
Die beiden Forscher stellten ferner das Trimethylphenylrosindulin dar analog wie Phenylrosindulin aus Nitrosoäthyl-α-naphtylamin mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin:



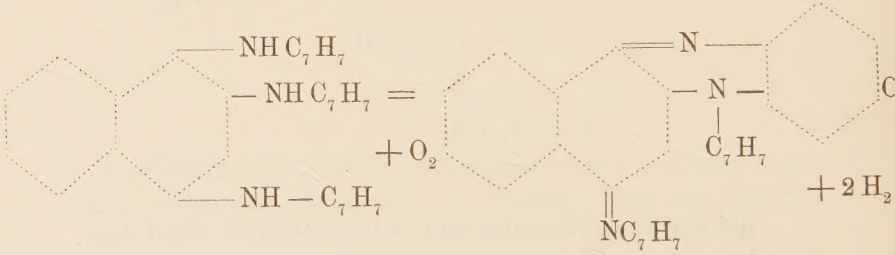
Als farbloses Nebenproduct entsteht hierbei das Tri-p-toluidonaphtylamin (1, 2, 4)



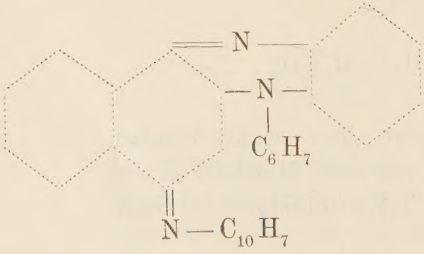
Als Zwischenproduct entsteht hier wahrscheinlich p-Toluidonaphtochinonditoluid, wovon zwei Moleküle sich in Trimethylphenylrosindulin und Tri-p-toluidonaphtylamin spalten:



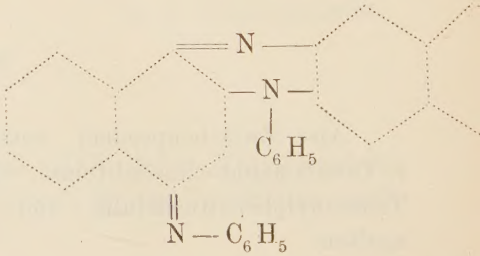
Das letztere geht bei der Oxydation ebenfalls in das Trimethylphenylrosindulin über:



Ferner wurde das Naphtyl- und Isonaphtylrosindulin dargestellt; sie entstehen beide aus Benzolazo-α-Dinaphtylamin und werden durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt:

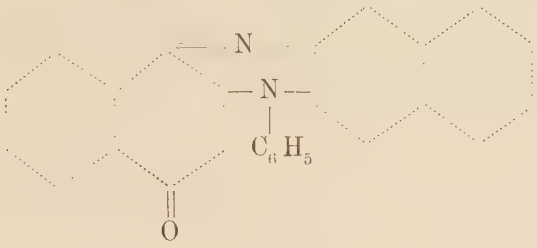


Naphtylrosindulin.



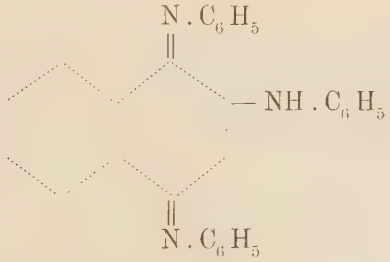
Isonaphtylrosindulin.

Aus dem erstern erhält man durch Spaltung mit HCl das bereits erwähnte Rosindon, aus der Isoverbindung jedoch ein sauerstoffhaltiges Derivat des Phenyldinaphtazin:



Durch Zinkstaub entsteht daraus das bekannte $\alpha\beta$-Naphtazin.

Als Nebenproducte bei der Rosindulinschmelze wurden das Anilidonaphtochiondianil[1],



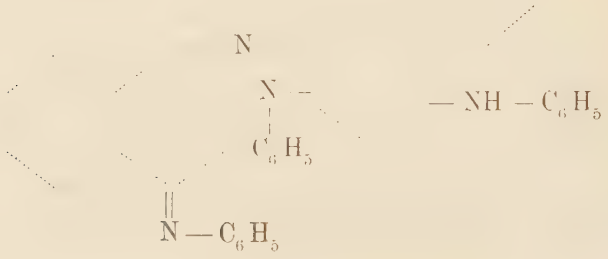
das Tetraanilidonaphtalin

sowie noch einige andere ebenfalls farblose Verbindungen isolirt. Um eine gute Ausbeute an Indulin zu erzielen,

[1] Annalen 262. 247.

ist es nothwendig, die Entstehung dieser Substanzen möglichst zu vermeiden, da dieselben nur in status nascendi in Rosindulin übergeführt werden. Es ist daher Regel, die Substanzen zur Darstellung von Rosindulinen möglich rasch auf ca. 150° zu erhitzen.

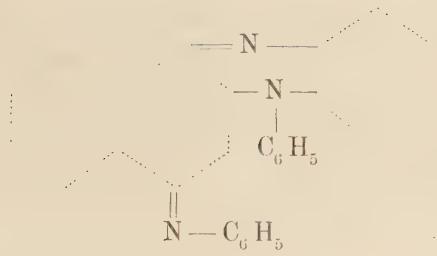
Später erhielten die beiden Forscher noch das Anilidoisonaphtylrosindulin:



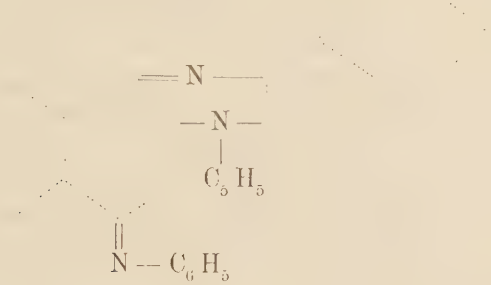
Durch Spaltung mit H Cl bildete sich daraus ein Körper, der sich als das Hydroxylderivat des bereits früher genannten Isonaphtylrosidons

erwies.

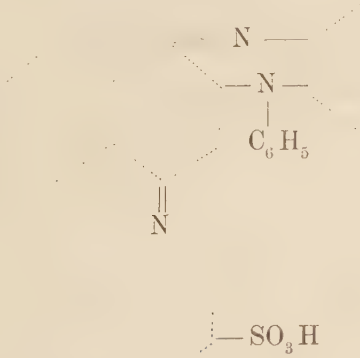
Auch aus α-Amidoazo-α-naphtylamin lassen sich Rosinduline erhalten. Fischer und Hepp gelang es, aus der Schmelze 2 Rosinduline zu isoliren, die mit zwei bereits früher erhaltenen identisch waren, nämlich das Phenylrosindulin:



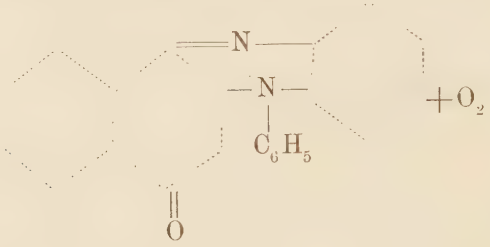
und das Isonaphtylrosindulin:



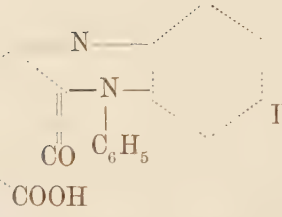
Von Derivaten des Roisndulins will ich hervorheben die Phenylrosindulinmonosulfosäure, welche selbst sowie ihre Salze leicht in Wasser löslich ist. Die Sulfogruppe steht zum Stickstoff in meta-Stellung, da bei der Spaltung mit Salzsäure glatt Rosindon und Metaamidobenzolsulfosäure entsteht. Die Constitution ist also folgende:



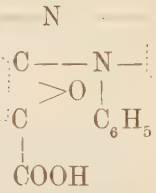
Oxydirt man Rosindulin, die Sulfosäure oder Rosindon mit Chromsäure in essigsaurer Lösung, so erhält man eine Säure in glänzenden Krystallen, die Rosindonsäure genannt wird. Durch Analyse des Silbersalzes wurde sie als einbasisch erkannt; sie entsteht aus Rosindon durch Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff.



I.

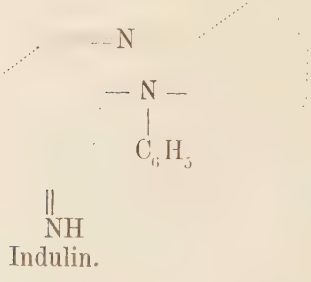


II.

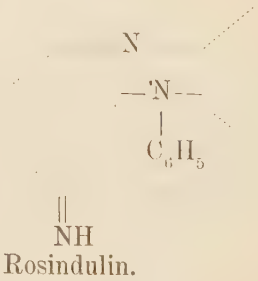


Nach Formel I wäre die Rosindonsäure eine Ketosäure, nach II ein Indonaphtenderivat; da die Rosindonsäure nicht mit Hydroxylamin reagirt, so erscheint die Formel II wahrscheinlicher.

Inzwischen[1] war es den beiden Forschern gelungen, das einfachste Indulin der Benzolreihe von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N_3$ zu isoliren. Vergleicht man mit diesem Indulin die Constitutionsformel für das Rosindulin, so erhält man für das erstere folgende:



Indulin.



Rosindulin.

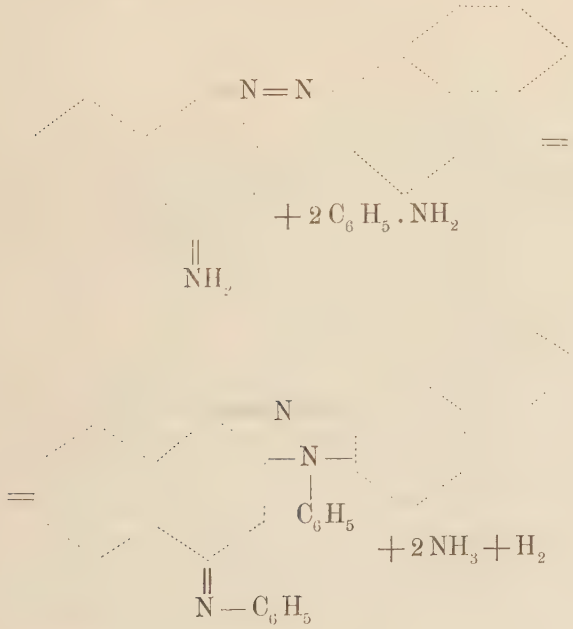
[1] Fischer u. Hepp. B. B. XXIII. 838.

Kurz vor der Veröffentlichung ihrer Versuche[1] erhielten die Höchst'er Farbwerke ein Patent über ein blauviolettes Indulin $C_{21}H_{18}N_4$; in analoger Weise lässt sich nun auch das einfachste Indulin $C_{18}H_{13}N_3$ gewinnen.

Sollte es gelingen, das Indulin durch Abbau auf Phenazin bezw. Isophenazin (siehe unten) zurückzuführen, so ist die Frage nach der Constitution der Benzolinduline als gelöst zu betrachten, da alle anderen Benzolinduline sich von diesem ableiten

1. durch Eintritt von Anilidogruppen,
2. Eintritt des Phenylrestes und
3. des Restes des Paraphenylendiamin.

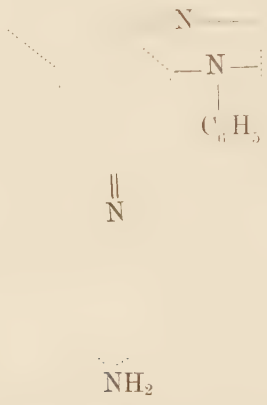
Besonders das letztere tritt bei allen Indulinschmelzen auf; es verschwindet später, wobei es offenbar zur Bildung der entstandenen Indulinen verbraucht worden ist. Analog tritt bei den Rosindulinschmelzen Naphtylendiamin auf; z. B. bei der Bildung von Isonaphtylrosindulin aus α-Amidoazo α-naphtylamin ist die Gleichung folgende:



[1] D. R. P. Nr. 50534.

Der entstehende Wasserstoff tritt natürlich nicht frei auf, sondern dient dazu, ein zweites Molekül des Amidoazokörpers in p-Naphtylendiamin und α-Naphtylamin zu verwandeln.

Um über die Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Induline Klarheit zu bringen, wurde Phenylrosindulin mit Diamin und salzsaurem Salz längere Zeit zusammen erhitzt. und es gelang, aus der Schmelze einen Körper zu isoliren, dem folgende Constitution zukommt:

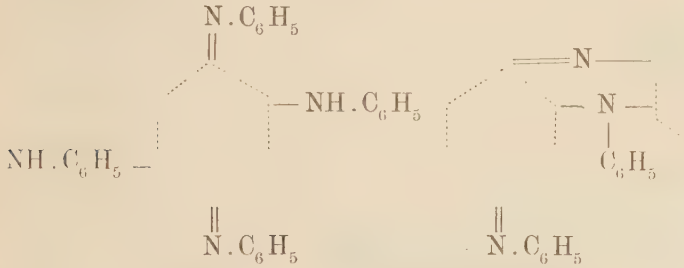


Bei der Spaltung mit Salzsäure und etwas Essigsäure erhält man nämlich glatt Rosindon und Paraphenylendiamin.

Das von den Höchst'er Farbwerken erhaltene Indulin bezeichnen die beiden Forscher als Amidophenylindulin; es spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure sowohl Anilin als auch Ammoniak ab.

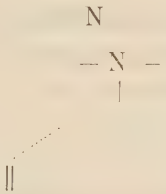
Es enthält also eine primäre Amidogruppe, welche durch Diazotirung entfernt werden konnte; auf diese Weise wurde Phenylindulin erhalten. Bei näherer Untersuchung dieses Phenylindulins erwies sich dasselbe als identisch mit einer bereits früher erwähnten Verbindung, nämlich dem als Anilidochinondianil bezeichneten Körper. Da dieser Körper aus Azophenin durch Abspaltung von Wasserstoff und Anilin entsteht, und man für das Azophenin eine

symmetrische Structur der Seitengruppen annehmen muss, so ergiebt sich daraus für die Constitution des Phenylindulin:



Azophenin. Phenylindulin.

Die Benzolinduline, wie Rosinduline, können daher aufgefasst werden als Parachinonderivate, die den eigenthümlichen Ring



den „Indulinring“ enthalten, zum Unterschied vom Phenazinring

der sich von Orthochinon ableitet.

Experimenteller Theil.

A. Verbindungen mit einer Thionylgruppe.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurden die Thionylverbindungen der Methylhomologen des Anilins von Junghans einer näheren Untersuchung unterworfen; es ergab sich dabei die Thatsache, dass die Beständigkeit der Thionylverbindungen zunimmt mit der grössern Anzahl der Methylgruppen am Benzolkern.

Durch die folgenden Untersuchungen über einige Mesidinderivate konnte dieser Satz noch weiter bestätigt werden.

Thionylmononitromesidin.

$C_6H(CH_3)_3NO_2NSO.$

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung, das Mononitromesidin, wurde nach den Angaben von Nölting (B. B. 24. 564) durch Auflösen von Mesidin in der 10fachen Menge concentrirter H_2SO_4 und Nitriren bei 0° mit 1 Mol. Salpetersäure erhalten. Das Reactionsgemisch wurde auf Eis gegossen, mit concentrirtem Ammoniak neutralisirt und die so erhaltenen Flocken aus verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisirt.

Die so erhaltenen gelben Nädelchen hatten den richtigen Schmelzpunkt von 74°.

5 g dieses Mononitromesidins wurden in Benzol gelöst und 3,5 g Thionylchlorid, mit Benzol verdünnt, in der Kälte zugesetzt; bei schwachem Erwärmen findet eine lebhafte HCl-Entwicklung statt, welche nach ca. eineinhalbstündigem Kochen am Rückflusskühler beendigt ist. Man erhält eine klare gelbbraune Lösung, aus welcher das Benzol auf dem Wasserbade ohne Anwendung der Saugpumpe möglichst abdestillirt wurde.

In der Kälte schied sich ein gelber krystallisirter Körper ab, der zur Reinigung folgendermassen behandelt wurde. Das noch anhaftende Benzol wurde abgegossen, mit Petroleumäther abgewaschen und darauf mit niedrig siedendem wasserfreien Petroleumäther wiederholt aufgekocht. Die Filtrate wurden gesammelt und im evacuirten Exsiccator der langsamen Verdunstung überlassen (neben Paraffin).

Es schieden sich bald schön hellgelbe concentrisch gruppirte Nädelchen ab, die sich als reines Thionylmononitromesidin erwiesen. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H(CH_3)_3NO_2NH_2 + SOCl_2 =$$
$$C_6H(CH_3)_3NO_2NSO + 3HCl.$$

Die ausgeschiedenen Nadeln wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst und im evacuirten Exsiccator getrocknet.

0,2453 g Substanz ergaben, mit Br und H_2O im eingeschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, 0,2520 g Ba SO_4, entsprechend 14,10% S.

0,2167 g Substanz gaben 23,5 ccm feuchten N bei 19° und 762 mm Druck (F = 1,1527), entsprechend 12,52% N.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_6H(CH_3)_3NO_2NSO$
% S:	14,10	14,16
% N:	12,52	12,39.

Das Thionylmononitromesidin ist sehr beständig; an der Luft giebt es nur langsam SO_2 ab, durch kaltes Wasser

findet ebenfalls nur eine langsame Zersetzung statt, durch Alkalien dagegen bedeutend schneller.

In Benzol ist die Verbindung ausserordentlich leicht löslich, so dass dasselbe zum Krystallisiren nicht zu verwenden ist, in Petroleumäther ziemlich schwer. Kommt es nicht auf absolute Reinheit an, so kann man die Lösung in Petroleumäther auch an der Luft verdunsten lassen; die Abgabe an SO_2 ist ziemlich gering, und der Schmelzpunkt des so erhaltenen Körpers nur um ein Geringes niedriger. Auch Alkohol lässt sich zum Krystallisiren verwenden, doch muss man die sich ausscheidenden Nadeln schnell aus der Lösung herausnehmen, da bei längerem Stehen mit Alkohol sich Schwefligsäure-Aethylester und freie Base bilden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 77°.

Thionyldinitromesidin.

$C_6(CH_3)_3(NO_2)_2NSO.$

Die zur Darstellung des Thionyldinitromesidins nothwendige Base wurde analog der vorhergehenden nach den Angaben von Nölting (B. B. 24, 564) erhalten.

10 g Mesidin wurden in 100 g concentrirter H_2SO_4 gelöst, durch einen Tropftrichter allmählich 12 g HNO_3 vom specifischen Gewicht 1,450 unter Eiskühlung eingetragen, das Reactionsgemisch auf Eis gegossen, nach und nach mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit neutralisirt und die ausgeschiedenen dunkelgelben Flocken aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Base wurde richtig zu 193° gefunden.

Dieselbe wurde sorgfältig getrocknet und dann zur Darstellung der Thionylverbindung verwandt, wobei ich in folgender Weise verfuhr:

Man löst 5 g der Base in absolutem Benzol und fügt allmählich 3 g Thionylchlorid, mit Benzol verdünnt, zu; in der Kälte kann man keine Einwirkung beobachten, erwärmt

man jedoch, so entweicht ein lebhafter Strom von HCl-Dämpfen.

Nach ungefähr einer Stunde ist die Reaction beendigt, und man erhält eine klare, braune Lösung.

Aus derselben wird das Benzol durch Destillation im luftverdünnten Raum vollständig entfernt und der Rückstand durch wiederholtes Kochen am Rückflusskühler in Petroleumäther aufgenommen. Lässt man die so erhaltene hellgelbe Lösung im evacuirten Exsiccator über Paraffin verdunsten, so erhält man dunkelgelbe, glänzende Nädelchen, die reines Thionyldinitromesidin darstellen. Dasselbe wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst, wie vorhin getrocknet, und dann analysirt.

0,2724 g Substanz gaben mit Br und H_2O, im eingeschlossenen Rohr oxydirt, 0,2307 g $BaSO_4$, entsprechend 11,63 % S.

0,1917 g Substanz ergaben 16,3 ccm feuchten N bei 13° und 758 mm Druck, entsprechend 15,66 % N.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_6(CH_3)_3(NO_2)^2NSO$
% S: . . .	11,63	 11,81
% N: . . .	15,66	. . . . 15,50.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung ist 127°; im Uebrigen sind die Verhältnisse der Löslichkeit und Beständigkeit der vorhin beschriebenen Thionylverbindung durchaus ähnlich. Nur in Petroleumäther ist die Verbindung noch schwerer löslich, so dass man zweckmässig beim Umkrystallisiren ein Gemisch von Petroleumäther und wenig Benzol anwendet.

Thionylamidoazobenzol.

$C_6H_5 - N = N - C_6H_4NSO$.

Die Thionylverbindung des Amidoazobenzols lässt sich auf folgende Weise erhalten:

Man übergiesst trockenes salzsaures Amidoazobenzol mit der fünffachen Menge Benzol und fügt etwa die Hälfte des angewandten HCl-salzes an Thionylchlorid zu.

In der Kälte wirken die beiden Körper kaum auf einander ein, erwärmt man jedoch, so entweichen HCl-Dämpfe und nach ungefähr 48stündigem Erhitzen am Rückflusskühler erhält man eine fast klare Lösung. Dieselbe wird filtrirt und das Filtrat stark concentrirt. Beim Abkühlen scheiden sich aus demselben in reichlicher Menge rothviolette, stark glänzende Nädelchen aus, die sich bei näherer Untersuchung als Thionylamidoazobenzol erwiesen.

Diese Verbindung lässt sich ausserordentlich leicht in grosser Menge und rein darstellen; ich erhielt bei Anwendung von 50 g salzsaurem Salz, 250 g absol. Benzol und 25 g Thionylchlorid eine fast quantitative Ausbeute.

Auch aus der freien Base ist die Thionylverbindung leicht darzustellen, nur ist es zweckmässig, dann das Thionylchlorid mit Benzol zu verdünnen, da sonst die Reaction zu heftig wird. Es scheidet sich dabei salzsaures Salz aus, welches erst bei längerm Erhitzen zersetzt wird.

Sowohl bei Darstellung aus dem salzsauren Salz, als auch aus der freien Base wendet man gleiche Moleküle an Thionylchlorid an. Die Reactionsgleichungen sind folgende:

I. $C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2.HCl + SOCl_2 =$
$C_6H_5-N=N-C_6H_4NSO + 3HCl.$

II. a. $3C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2 + SOCl_2 = C_6H_5-N=N-C_6H_4NSO + 2C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2.HCl.$

b. $2C_6H_5-N=N-C_6H_4NH_2.HCl + 2SOCl_2 =$
$C_6H_5-N=N-C_6H_4NSO + 6HCl.$

Zur Analyse verwandte ich die einmal aus Benzol umkrystallisirte und mit Petroleumäther abgewaschene Verbindung.

a. 0,2802 g Substanz gaben, mit Br und H_2O oxydirt, 0,2628 g Ba SO_4, entsprechend 12,88% S.

b. 0,3472 g Substanz gaben 0,3307 g Ba SO_4, entsprechend 13,08% S.

0.1159 g Substanz gaben 17,1 ccm feuchten N bei 9° und 747 mm, entsprechend 17,42% N (Factor 1,1820).

0.2321 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,5046 g CO_2, entsprechend 59,30% C.

Dieselbe Substanzmenge gab 0,0787 g H_2O, entsprechend 3,77% H.

	Berechnet für: $C_6H_5-N=N-C_6H_4NSO$	Gefunden:	
% S	13,17	a. 12,88	b. 13,08
% N	17,28	17,42	
% C	59,26	59,30	
% H	3,70	3,77	

Die trockne krystallisirte Verbindung ist an der Luft ziemlich beständig, auch gegen Wasser ziemlich widerstandsfähig; durch Alkalien jedoch wird sie sehr schnell zersetzt. Der Körper schmilzt glatt bei 113°; die geschmolzene Masse ist schön dunkelroth.

Die Versuche, den Körper zu destilliren, schlugen fehl, auch im Vacuum zersetzt sich derselbe unter Abgabe von schwefliger Säure.

Das Thionylamidoazobenzol ist äusserst leicht löslich in Benzol, und es tritt sehr leicht die Erscheinung der Ueberschmelzung ein; die Abscheidung der Verbindung aus Benzollösung bewerkstelligt man am besten, indem man einen schon fertigen Krystall in die concentrirte Lösung einträgt; die ganze Lösung erstarrt dann meist zu einem Brei von glänzenden, rothen Krystallnadeln.

In Petroleumäther ist die Substanz schwer löslich, leichter in Alkohol; Anilin löst sie ebenfalls mit schön dunkelrother Farbe.

In der Einleitung ist schon angeführt, dass durch Erhitzen von Amidoazobenzol, Anilin und salzs. Anilin blaue Farbstoffe entstehen, die man als Induline bezeichnet. Es lag nahe zu versuchen ob sich nicht mit dem Thionylamidoazobenzol ein schwefelhaltiges Indulin erhalten lasse.

Fischer und Hepp (B. B. XXIII. 838a) stellten

das einfachste Indulin der Benzolreihe mit der empirischen Formel $C_{18}H_{13}N_3$ und der Constitution[1]:

durch Erhitzen eines Gemenge von 160 g Amidoazobenzol mit 400 g Anilin und 320 g HCl-Anilin bis zum Eintritt der Blaufärbung dar.

Das Gemisch reagirt lebhaft bei 130° und färbt sich intensiv blau: dann erhitzten sie nach ca. 10 Minuten auf 160°, versetzten mit der berechneten Menge Soda, und trieben das überschüssige Anilin im Wasserdampf ab. Der Rückstand wurde mit 1½ Liter 30% Essigsäure ausgekocht, heiss abfiltrirt und langsam erkalten lassen. Nach mehrtägigem Stehen schied sich ein krystallinischer, bronzefarbiger Niederschlag ab, der das Acetat des Indulins $C_{24}H_{18}N_4$ enthielt.

Die Mutterlauge, mit H Cl versetzt, schied einen blauen amorphen Niederschlag ab, der ein Gemenge des salzsauren Indulins $C_{18}H_{13}N_3$ mit dem Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ bildet. Daraus wurden die Basen dargestellt, sorgfältig getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt; da das Indulin $C_{24}H_{18}N_4$ darin bedeutend schwerer löslich ist, so konnte das Indulin $C_{18}H_{13}N_3$ leicht rein erhalten werden.

Es bildet grünschillernde Nädelchen, die bei 135° schmelzen.

Ich versuchte nun in ähnlicher Weise aus dem von mir erhaltenen Thionylamidoazobenzol ein schwefelhaltiges Indulin darzustellen und schlug dazu folgenden Weg ein:

10 g Thionylamidoazobenzol wurden mit 5,5 g trocknem H Cl-Anilin im Mörser fein zusammengerieben, in ein trocknes Reagenzrohr gebracht und im Paraffinbad auf

[1] Vergl. Einleitung.

175° erhitzt; ist diese Temperatur erreicht, so beginnt plötzlich eine heftige Reaction, die Masse nimmt eine schön blaue Färbung an, es entweicht etwas SO_2, und eine kleine Menge einer gelben Flüssigkeit destillirt in die Höhe. Zur Vervollständigung der Reaction wurde noch weitere 10 Minuten auf 200° erhitzt. Darauf liess ich vollständig erkalten, wobei die ganze Masse zu einem schön glänzenden, blauen, etwas porösen Körper erstarrte, welcher sich leicht von dem Reagensrohr, welches zerschlagen wird, ablösen lässt.

Derselbe wurde fein gepulvert und 5—6mal mit ziemlich stark verdünnter Salzsäure extrahirt. Die Filtrate wurden mit KOH ausgefällt, wobei man einen ziemlich voluminösen, dunkelblauen Niederschlag erhält, welcher abgesaugt, mit H_2O ausgewaschen, bis die Waschwässer mit $AgNO_3$ keine Trübung ergeben, und dann getrocknet wurde. Von 10 g Thionylamidoazobenzol erhielt ich 3,5 g des blauen Niederschlages.

0,2644 g desselben ergaben, mit Br und H_2O bei 180° oxydirt, 0,0890 g Ba SO_4 ensprechend 4,62% S.

Derselbe wurde noch einmal in HCl-haltigem Wasser aufgelöst, mit KOH wieder ausgefällt, wie vorhin weiter behandelt und ebenfalls analysirt.

0,2450 g ergaben 0,1022 g Ba SO_4 entsprechend 5,73% S.

Bei einer zweiten Darstellung wurden nach dem ersten Ausfällen folgende Zahlen gefunden:

0,1576 g Substanz ergaben 0,0473 g Ba SO_4, entsprechend 4,18% S.

Der Farbstoff ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol, ausserordentlich schwer löslich oder unlöslich, so z. B. in Benzol, Aether, Chloroform, Toluol, Xylol, Petroleumäther, auch in Anilin und Nitrobenzol. Essigsäure löst ihn in ziemlicher Menge, von concentrirtem H_2SO_4 wird er mit schön blauer Farbe gelöst.

Da die Analysen keine übereinstimmenden Resultate lieferten, so versuchte ich, die mit Kalilauge gefällte Masse weiter zu reinigen; sie wurde zu diesem Zwecke

getrocknet und häufig mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler aufgekocht. Aus demselben konnte jedoch bei keinem Concentrationsgrad ein krystallisirter Körper erhalten werden, ebensowenig aus Essigsäure; es schied sich stets nur ein blaues, kupferglänzendes Häutchen ab. Ich verdunstete deshalb den Alkohol ganz, erhitzte längere Zeit auf dem Wasserbade, liess erkalten, pulverisirte den Rückstand und trocknete ihn 2 Stunden lang im evacuirten Exsiccator.

Das so erhaltene blaue, kupferglänzende Pulver wurde wiederholt analysirt.

a. 0,2170 g Substanz ergaben 26,7 ccm feuchten N bei 18° und 761 mm (F = 1,1566), entsprechend 14,23% N.

b. 0,1673 g Substanz gaben 21,9 ccm feuchten N bei 19° und 761 mm (F = 1,1512), entsprechend 14,47% N.

a. 0,2421 g Substanz gaben, mit Br und H_2O bei 180° oxydirt, 0,1351 g $BaSO_4$, entsprechend 7,66% S.

b. 0,1342 g Substanz ergaben 0,0763 g $BaSO_4$, entsprechend 7,81% S.

a. 0,1769 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt:
0,4684 g CO_2, entsprechend 72,21% C
u. 0,0869 g H_2O, „ 5,46% H.

b. 0,1798 g Substanz gaben:
0,4778 g CO_2, entsprechend 72,39% C
0,0872 g H_2O, „ 5,39% H.

Zusammenstellung:

				Mittel:
% N	14,23	14,47		14,35
% S	7,66	7,81		7,74
% C	72,21	72,39		72,30
% H	5,46	5,39		5,42
				99,81%

Der Körper ist nur sehr schwer verbrennlich, so dass man ihn sorgfältig mit gepulvertem Bleichromat mischen muss; auch giebt er den Stickstoff nur schwer ab.

Aus den Analysen erhält man die empirische Zusammensetzung $C_{21}H_{22}SN_4$; vergleicht man den für diese Formel

berechneten Procentgehalt mit dem Mittel des aus den Analysen gefundenen, so findet man eine ziemlich gute Uebereinstimmung:

	Berechnet für: $C_{24}H_{22}SN_4$	Gefunden: (Mittel)
% N	14,07	14,35
% S	8,04	7,74
% C	72,36	72,30
% H	5,52	5,42.

Zur Controlle wurde die Darstellung wiederholt; das Gemisch von Thionylamidoazobenzol und H Cl-Anilin begann wieder bei genau derselben Temperatur zu reagiren; die Verhältnisse der Löslichkeit und die Farbe waren dieselben, wie bei der ersten Darstellung, und die Analysen führten zu derselben Formel $C_{24}H_{22}SN_4$.

a. 0,2315 g Substanz gaben 28,5 ccm feuchten N bei 21° und 769 m (F = 1,1523), entsprechend 14,18% N.

b. 0,1630 g Substanz gaben 20,0 ccm feuchten N bei 22% und 766 mm (F = 1,1420), entsprechend 14,01% N.

a. 0,1712 g Substanz mit Br und H_2O ergaben 0,1036 g $BaSO_4$, entsprechend 8,30% S.

b. 0,1892 g Substanz gaben 0,1135 g $BaSO_4$, entsprechend 8,24% S.

0,2012 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, ergaben
0,5326 g CO_2, entsprechend 72,19% C,
u. 0,0973 g H_2O, „ 5,38% H.

			Mittel:
% N	14,18	14,01	14,10
% S	8,30	8,24	8,27
% C	72,39	——	72,19
% H	5,38	— —	5,38.
			99,94%

Vergleicht man das Mittel aus allen Analysen mit dem für die Formel $C_{24}H_{22}SN_4$ berechneten Procentgehalt, so ist die Abweichung nur eine ganz geringe:

	Berechnet für: $C_{21}H_{22}N_1S$	Gefunden:
% N	14,07	14,22
% S	8,04	8,01
% C	72,36	72,25
% H	5,52	5,40.
		99,88 %

Der Körper schmilzt unter 100°; in kaltem Wasser ist er nur schwer löslich, in heissem etwas mehr.

Aus der salzsauren Lösung konnte kein reines HCl-Salz erhalten werden; ebenso aus Essigsäure kein reines Acetat.

Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzolazonaphtylamin.

Durch vorstehende Versuche, wie auch durch eine Reihe weiterer von A. Michaelis und seinen Schülern ausgeführten Arbeiten, wurde dargelegt, dass die Einwirkung von Thionylchlorid für primäre Amine eine durchaus charakterische Reaction ist; die entstehenden Thionylamine sind meist durchaus wohlcharakterisirte.

Die Einwirkung von Thionylchlorid kann daher dazu dienen, die noch fragliche Constitution einiger Verbindungen klarzulegen.

Für das Benzolazo-α-Naphtylamin, sowie auch für die analoge β-Verbindung ist die genaue chemische Constitution noch nicht bekannt; dieselben können entweder Amidoazo- oder Diazoamidoverbindungen sein. Also ist die Formel entweder:

$$C_6H_5 - N = N - C_{10}H_6 . NH_2$$

oder:

$$C_6H_5 - N = N - NH - C_{10}H_7 .$$

Um die Frage zu entscheiden, liess ich Thionylchlorid auf die Substanz einwirken.

Das Benzolazo-α-naphtylamin wurde auf folgende Weise dargestellt:

46 g Anilin wurden mit 122 g 40% HCl und 122 g

H_2O versetzt und hierauf mit 40 g $NaNO_2$ diazotirt; die so erhaltene Lösung des Diazosalzes wurde alsdann allmählich in die lauwarme Lösung von 71 g α-Naphtylamin in ½ Liter 90% Alkohol eingetragen.

Die Ausscheidung des gewünschten Körpers wurde durch Zusatz von 23 g Natriumacetat vollständig gemacht.

Der α-Verbindung ganz analog wurde die β-Verbindung dargestellt.

Je 10 g dieser Verbindungen wurden mit Benzol und der entsprechenden Menge Thionylchlorid (5 g) am Rückflusskühler erhitzt; man bemerkt keine HCl-Entwicklung, und auch bei andauerndem Kochen findet keine Einwirkung statt. Nach ca. 10stündigem Erhitzen wurde von einem grossem Rückstande abfiltrirt und das Benzol mit Hülfe der Luftpumpe vollständig abdestillirt.

Es hinterbleibt eine braune, schmierige Masse, die jedoch nicht die Reaction einer Thionylverbindung giebt.

Auch wiederholte, in ähnlicher Weise angestellte Versuche hatten dasselbe Resultat; so versuchte ich zum Beispiel die Einwirkung in Petroleumätherlösung vorzunehmen, doch ebenfalls ohne Erfolg.

Da nun alle bisher untersuchten Körper, welche eine Amidogruppe ($-NH_2$) enthalten, eine Thionylverbindung geben, das Benzolazonaphtylamin dagegen nicht, so kann man annehmen, dass dasselbe auch keine Amidogruppe enthält.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass dasselbe keine Amidoazo-, sondern ein Diazoamidoverbindung darstellt, dass ihm also die Constitution:

$$C_6H_5-N=N-NH-C_{10}H_7$$

zukommt.

B. Verbindungen mit zwei Thionylgruppen.

Thionylbenzidin.

$$C_6H_4NSO$$
$$|$$
$$C_6H_4NSO$$

Die Thionylverbindung des Benzidins wurde schon von Herz (B. B. 23, 3480) aus der freien Base und Thionylchlorid erhalten. Ich erhielt das Thionylbenzidin auch aus dem HCl-Salz der Base durch längeres Kochen in Benzollösung. Durch Verdunsten der letztern erhielt ich die schon von Herz beschriebenen feinen rothen Nadeln; auch durch Petroleumäther lässt sich die Thionylverbindung analysenrein abscheiden, wie folgende Analyse zeigt:

0,3942 g Substanz gaben, mit Br und H_2O im eingeschlossenen Rohr oxydirt, 0,6532 g $BaSO_4$, entsprechend 22,75% S.

Berechnet für $NSO-C_6H_4-C_6H_4NSO$ 23,02% S.

Es wurde nun versucht, einen Körper zu isoliren, in welchem nur eine NH_2-Gruppe in NSO übergeführt wäre; die Versuche gelangen jedoch ausnahmslos fehl. Auch bei den später dargestellten Thionylverbindungen aus Substanzen mit zwei NH_2-Gruppen wurden stets beide zugleich in die NSO-Gruppe umgesetzt.

Das krystallisirte Thionylbenzidin ist ziemlich beständig; scheidet man jedoch dasselbe ab, indem man die heisse, concentrirte Benzollösung mit Petroleumäther versetzt, so erhält man einen rothen, flockigen Niederschlag, der sich äusserst leicht zersetzt und an der Luft schnell SO_2 verliert.

Das krystallisirte Thionylbenzidin schmilzt bei 82°.

Zur Darstellung desselben ist es durchaus nicht nothwendig, reines Benzidin anzuwenden, es lässt sich vielmehr auch aus dem käuflichen Product leicht die reine Thionylverbindung darstellen.

Auch für die meisten der später dargestellten Thionylverbindungen diente die technisch gewonnene Base als Ausgangsmaterial.

Versucht man die Thionylverbindung mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, in alkoholischer Lösung zu condensiren, so erhält man feine silberglänzende Blättchen, die jedoch schwefelfrei sind und sich bei näherer Untersuchung als das von Schiff[1] dargestellte Benzylidenbenzidin erwiesen.

Thionyltolidin.

$NSO.CH_3.C_6H_3 — C_6H_3.CH_3.NSO.$

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzte ich 10 g käufliches Tolidin mit 100 g trocknem Benzol am Rückflusskühler, bis der grösste Theil gelöst war; dann liess ich ganz abkühlen und fügte allmählich 4 g Thionylchlorid, mit Benzol verdünnt, zu.

Es findet eine heftige Reaction statt, und salzsaures Tolidin scheidet sich ab; erhitzte ich dann noch circa 10 Minuten am Rückflusskühler, so war die Reaction völlig beendet. Ich filtrirte, destillirte die Lösung bis auf ein Viertel ab und liess auskrystallisiren.

Es schieden sich schön glänzende, rothviolette Nadeln ab, die, eben mit Petroleumäther abgespült, zwischen Filtrirpapier gepresst, im evacuirten Exsiccator eine Stunde getrocknet wurden.

0,1438 g Substanz gaben, mit Br. und H_2O im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt, 0,2189 g $BaSO_4$, entsprechend 20,90% S.

0,2102 g Substanz gaben 16,5 ccm fenchten N bei 10° und 768 mm (F = 1,2103), entsprechend 9,49% N.

0,1585 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,3203 g CO_2, entsprechend 55,11% C.

Dieselbe Substanzmenge gab 0,5900 g H_2O, entsprechend 4,14% H.

---

[1] B. B. 11. 832.

	Gefunden:	Berechnet für: $NSO\,C_7H_6 - C_7H_6\,NSO$
% S	20,90	21,05
% N	9,49	9,21
% C	55,11	55,26
% H	4,14	3,95
% O	10,36 (Diff.)	10,53

Versetzt man die Lösung von Thionyltolidin in Benzol mit Petroleumäther, so scheidet sich die Thionylverbindung krystallinisch ab; jedoch zersetzt sich der so erhaltene Körper bedeutend schneller, als der durch langsames Auskrystallisiren aus Benzol erhaltene.

Wie aus der freien Base, so kann man das Thionyltolidin auch aus dem salzsauren Salz erhalten: ich erhielt bei achtstündigem Kochen in Benzollösung eine gute Ausbeute.

Im ersten Falle verläuft die Reaction nach folgender Gleichung:

$$3\,NH_2 - C_7H_6 - C_7H_6NH_2 + 2\,SO\,Cl_2 =$$
$$NSO - C_7H_6 - C_7H_6NSO + 2\,(NH_2 - C_7H_6 - C_7H_6NH_2).2\,HCl,$$

im zweiten gestaltet sich die Reactionsgleichung wie folgt:

$$NH_2 - C_7H_6 - C_7H_6NH_2 + 2\,SO\,Cl_2 =$$
$$NSO - C_7H_6 - C_7H_6NSO + 4\,HCl.$$

Geht man bei der Darstellung des Thionyltolidins vom salzsauren Salz aus, so ist unbedingt nothwendig, auf den Rückflusskühler ein Chlorcalciumrohr aufzusetzen, da andernfalls durch das von der entweichenden Salzsäure angezogene Wasser ein grosser Theil der Thionylverbindung zersetzt werden würde.

Der Schmelzpunkt des Thionyltolidins ist 90°; die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, schwer in Petroleumäther; krystallisirt, ist sie an der Luft ziemlich beständig, und wird auch durch Wasser in der Kälte nur langsam zersetzt, durch Säuren, besonders aber durch Alkalien äusserst schnell.

Durch Condensation mit Benzaldehyd in alkoholischer

Lösung erhielt ich keinen schwefelhaltigen Körper; es schieden sich schön silberglänzende Blättchen aus, deren Zusammensetzung wohl derjenigen des Benzylidenbenzidins entspricht.

Thionyldiamidostilben.

$$NSO - C_6H_4 - CH = CH - C_6H_6NSO.$$

Erhitzt man trocknes, technisches Diamidostilben mit Thionylchlorid in Benzollösung, so findet eine ziemlich heftige Reaction statt unter Entweichen von Salzsäuregas.

Um also die Thionylverbindung darzustellen, wählte ich die Mengenverhältnisse zwischen Diamidostilben und Thionylchlorid derart, dass die Menge des letztern ausreichte, um das vielleicht intermediär gebildete salzsaure Salz zu zersetzen, also nach folgender Gleichung:

$$NH_2 - C_6H_4 - CH = CH - C_6H_4NH_2 + 2\,SOCl_2$$
$$= NSO - C_6H_4 - CH = CH - C_6H_4NSO + 4\,HCl.$$

Ich verwandte 15 g des technischen Diamidostilbens, versetzte mit 100 g absolutem Benzol und fügte langsam 15 g Thionylchlorid zu. (Nicht genau die berechnete Menge wegen der Unreinheit der Base). Dann erhitzte ich auf dem Asbestteller so lange, bis keine oder höchstens nur Spuren von Salzsäure entwichen, was nach ungefähr 8—9 Stunden der Fall war. Hierauf filtrirte ich von einem kleinen Rückstande ab, destillirte bis auf ungefähr die Hälfte des Benzols und liess dann langsam erkalten.

Es schieden sich nach einiger Zeit schön glänzende, rothe Nädelchen ab, die nochmals aus Benzol umkrystallisirt und analysirt wurden.

0,3924 g Substanz gaben, mit Br und H_2O oxydirt, 0,6012 g $BaSO_4$ entsprechend 21,04 % S.

0,3216 g Substanz ergaben 26,5 ccm feuchten N bei 24,0° und 770 mm Druck (F = 1,1366), entsprechend 9,36 % N.

Gefunden:		Berechnet für: $NSO - C_6H_4 - CH = CH - C_6H_4NSO$
% S . .	21,04	21,25
% N . .	9,36	9,27.

Das trockne, krystallisirte Thionyldiamidostilben ist an der Luft ziemlich beständig, auch gegen Wasser und verdünnte Säuren; Kali- oder Natronlauge zersetzten es jedoch sehr schnell unter Rückbildung der Base und von schwefligsaurem Alkali; die so erhaltene Base zeigt nach dem Auswaschen und Trocknen, ohne dass sie umkrystallisirt wird, sofort den Schmelzpunkt des reinen Diamidostilbens, nämlich 227°.

Das Thionyldiamidostilben ist in Benzol bedeutend schwieriger löslich, als die vorhin beschriebenen Thionylverbindungen, in Petroleumäther ist es fast unlöslich; mit Vortheil kann es auch statt aus Benzol aus trocknem Chloroform, in welchem es sich nur ziemlich schwer löst, umkrystallisirt werden.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 201° — 202°.

Thionylchrysoidin.

$$C_6H_5 - N = N - C_6 - H_3(NSO)_2.$$

Die Reindarstellung dieser Verbindung gelingt nicht so leicht, als die der vorhergehenden.

Bei Anwendung des salzsauren Salzes findet nur eine äusserst langsame Zersetzung statt; nach 24stündigem Erhitzen am Rückflusskühler in Benzollösung war noch der grösste Theil des salzsauren Salzes unzersetzt.

Ich stellte mir deshalb aus dem käuflichen Chrysoidin durch Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die freie Base dar; der Schmelzpunkt derselben liegt, wie auch Witt (B. B. X. 656) angiebt, bei 118°.

12 g der getrockneten Base wurden mit 60 g absolutem Benzol übergossen und allmählich 2,7 g Thionylchlorid, mit Benzol verdünnt, eingetragen, alsdann noch 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und darauf vom salzsauren Salz, das sich bei der Reaction ausscheidet, abfiltrirt. Das Benzol wurde im Vacuum vollständig abdestillirt und die

hinterbleibende braunschwarze Masse wiederholt mit ganz niedrig siedendem, wasserfreiem Petroleumäther extrahirt.

Die Filtrate wurden gesammelt und im evacuirten Exsiccator über Paraffin der langsamen Verdunstung überlassen.

Nach einiger Zeit schieden sich rothe, schön schillernde Nadeln aus, die das Thionylchrysoidin im Zustande der Reinheit darstellen.

Die Mengenverhältnisse zwischen Thionylchlorid und Base wurden nach folgender Formel gefunden:

$$5\,C_6H_5-N=N-C_6H_3(NH_2)_2+2\,SOCl_2=$$
$$C_6H_5-N=N-C_6H_3(NSO)_2+$$
$$4\,C_6H_5-N=N-C_6H_3(NH_2)_2HCl.$$

Die aus Petroleumäther ausgeschiedenen Nadeln wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, im evacuirten Exsiccator 1 Stunde lang getrocknet und dann analysirt.

0,3005 g Substanz gaben, mit Br und H_2O auf 180° erhitzt, 0,4642 g $BaSO_4$, entsprechend 21,21% S.

0,1903 g Substanz ergaben 30,1 ccm feuchten N bei 16° und 766 mm Druck (F = 1,1753), entsprechend 18,59% N.

Gefunden:	Berechnet für: $C_6H_5-N=N-C_6H_3(NSO)_2$
% S 21,21	 21,05
% N 18,49	. . . . . 18,42.

Der Schmelzpunkt des reinen Thionylchrysoidin liegt bei 88°. Es ist ausserordentlich leicht löslich in Benzol, so dass man dasselbe fast ganz abdestilliren muss, um die Ausscheidung zu bewirken.

In niedrig siedendem Petroleumäther ist es bedeutend schwerer löslich und kann aus demselben sehr gut umkrystallisirt werden.

An der Luft giebt es ausserordentlich leicht SO_2 ab; durch Wasser, noch schneller durch Alkalien, wird es leicht zerlegt.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Mit Freuden komme ich der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.